LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF
ILLINOIS
URBANA

Über Potentialdifferenzen

an den

Berührungsflächen verdünnter Lösungen.

Von

O. F. Tower.

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XX. 2.
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1896.)

LIBRARY
UNIV OF ILL.
URBANA

537.85
T65u

Ueber Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verdünnter Lösungen.

Von

O. F. Tower[1]).

Bei meiner Arbeit[2]) über „Superoxydelektroden" machte ich die Beobachtung, dass eine Normal-*KCl*-Lösung, zwischen zwei Säurelösungen von verschiedener Konzentration eingeschaltet, die Tendenz hat, die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen zu vernichten. Dies zeigte sich bei *HCl* und HNO_3 annähernd richtig[3]), so dass ich dieses Glied im Vergleich zur elektromotorischen Kraft der Kette vernachlässigen konnte, ohne die Grenze meiner Versuchsfehler zu überschreiten. Es schien mir indessen wünschenswert, diesen Punkt möglichst bald ausführlicher, besonders nach der theoretischen Seite hin, zu untersuchen, um zu sehen, wie weit meine früheren Schlüsse in Übereinstimmung sind mit der Theorie von Nernst, wie sie von ihm selbst und Planck ausgearbeitet ist.

Ich habe daher diesen Winter gelegentlich noch neue Beobachtungen mit Ketten ähnlicher Natur angestellt. Dieselben unterschieden sich von meinen früheren Ketten durch Anwendung anderer Salze an Stelle von *KCl* und durch eine grössere Mannigfaltigkeit in den angewandten Konzentrationen dieser Salze. Ich variierte auch die Elektroden in einigen Fällen, indem ich die Mangansuperoxydelektroden durch Zinkelektroden ersetzte. Im wesentlichen waren also die Ketten von den Typen:

a. MnO_2—Säure—*KCl*—Säure—MnO_2 und

b. MnO_2—Säure—Säure—MnO_2.

Die Säure war in beiden Fällen in Lösungen von verschiedener Konzentration. Die Potentialdifferenz wurde genau ebenso gemessen wie in meiner früheren Arbeit, d. h. mit dem Kapillarelektrometer nach Lippmann und einem Leclanché als Arbeitselement. Dieses wurde häufig mit drei Normalelementen (Carhart) verglichen. Die Mangansuperoxydelektroden wurden ebenso wie früher hergestellt und nur die-

[1]) Nach dem englischen Manuskript des Verfs. übersetzt von G. Bredig.

[2]) Diese Zeitschr. 18, 17. [3]) Diese Zeitschr. 18, 49.

REMOTE STORAGE

jenigen, welche genau dasselbe Potential gegen eine Normalkalomelelektrode gaben, wurden in Gebrauch genommen. Die Zimmertemperatur hielt sich sehr gleichmässig auf 17°.

Die theoretischen Resultate wurden berechnet für die Ketten (a) nach der Formel von Planck, welche die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen mit verschiedenen Ionen angiebt, für die Ketten (b) nach der Formel von Nernst über die Potentialdifferenz zwischen Lösungen mit gleichen Ionen, die Potentialdifferenz an den Elektroden wurde nach der von mir früher (l. c.) abgeleiteten Formel berechnet.

Kette (b) braucht nur einmal gemessen zu werden für eine ganze Versuchsreihe von (a), welche man erhält durch successive Verdünnung der *KCl*-Lösung von normal bis $^1/_{128}$-normal. Jedes Glied einer solchen Reihe erfordert zweimal die Anwendung von Plancks Formel, um seine elektromotor. Kraft theoretisch zu berechnen, d. h. zwischen der einen Säurelösung und *KCl*, sowie zwischen *KCl* und der andern Säurelösung.

Da diese Gleichung transcendent ist, so konnte sie nur durch sehr langwieriges Probieren aufgelöst werden. Die Formel[1]) lautet nämlich:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \xi, \tag{1}$$

wo ξ bestimmt ist durch die Gleichung:

$$\frac{\xi u_2 c_2 - u_1 c_1}{v_2 c_2 - \xi v_1 c_1} = \frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}. \tag{2}$$

Hier sind c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden sich berührenden Lösungen, u_1 und u_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven Ionen und v_1 und v_2 diejenigen der negativen Ionen. Auch Negbaurs[2]) Untersuchung zur Prüfung dieser Formel lieferte mir nützliche Winke für die Auflösung der Formel durch Annäherungsrechnung.

Setzen wir $k = \frac{c_2}{c_1}$ in Formel (2), so wird

$$\frac{\xi k u_2 - u_1}{k v_2 - \xi v_1} = \frac{\ln k - \ln \xi}{\ln k + \ln \xi} \cdot \frac{\xi k - 1}{k - \xi}. \tag{3}$$

Das zweite Glied dieser Gleichung variiert sehr viel langsamer und regelmässiger als das erste für verschiedene Werte von ξ, so dass zwei grobe Annäherungen im allgemeinen genügten, um sehr nahe den rich-

[1]) Wied. Ann. **40**, 561 (1890); vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. II, 849. [2]) Wied. Ann. **44**, 737 (1891).

19434

tigen Wert für ξ in jedem gegebenen Falle zu finden, und bei einer dritten Annäherung konnte dieser Wert mit genügender Genauigkeit angegeben werden.

Diese Formel ist abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die Substanz in Lösung vollständig in ihre Ionen dissociiert ist. Dies ist aber niemals thatsächlich der Fall. Die Korrektion von ξ für unvollständige Dissociation kann indessen leicht angebracht werden, indem man c_1 und c_2 mit den zugehörigen Dissociationsgraden α_1 und α_2 multipliziert. Diese Grössen kann man leicht aus der elektrischen Leitfähigkeit des fraglichen Salzes berechnen. Die dafür nötigen Daten wurden der Zusammenstellung in Ostwalds[1]) „Lehrb. d. allg. Chemie" entnommen. Die Werte für $Zn(NO_3)_2$ schätzte ich durch Vergleich mit den Nitraten der andern Schwermetalle, die sehr ähnliche Resultate ergaben. Um ξ nun für unvollständige Dissociation zu korrigieren, setzt man das rechte Glied der Gleichung (2) $= \eta$, also

$$\frac{\ln \frac{c_2}{c_1} - \ln \xi}{\ln \frac{c_2}{c_1} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} = \eta. \qquad (4)$$

Da diese Seite der Gleichung sehr wenig sich mit ξ ändert, kann η sehr genau bestimmt werden für einen gegebenen Wert von ξ. Setzt man also das linke Glied der Gleichung (2) $= \eta$ und für c_2 und c_1 die Grössen c_2' und c_1', wo $c_2' = \alpha_2 c_2$ und $c_1' = \alpha_1 c_1$, so haben wir

$$\frac{\xi u_2 c_2' - u_1 c_1'}{v_2 c_2' - \xi v_1 c_1'} = \eta. \qquad (5)$$

Da nun dieses Glied der Gleichung sich sehr schnell ändert für verschiedene Werte von ξ im Vergleich mit dem rechten Gliede, können wir von dem Werte η, wie er in (4) bestimmt ist, genügend genaue korrigierte Werte für ξ in (5) erhalten. Dieser Wert von ξ ist also in (1) angewandt, um den Wert von π zu berechnen, welcher dann mit dem beobachteten verglichen werden kann. Alle in den Tabellen gegebenen Resultate sind so in dieser Weise auf vollständige Dissociation umgerechnet.

Die ersten gemessenen Kombinationen waren folgende:

MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — MnO_2,
MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — KCl — $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — MnO_2
MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — $^1/_{100}$-norm. HNO_3 — MnO_2
MnO_2 — $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — KCl — $^1/_{100}$-norm. HNO_3 — MnO_2.

[1]) Seite 722—772. Bd. II.

Die KCl-Lösung in diesen beiden Fällen war normal und wurde jedesmal auf die Hälfte verdünnt bis zu $^1/_{128}$-norm. und zwar mit Hilfe von 20 ccm-Pipetten. Um die Potentialdifferenz an den Elektroden zu berechnen, muss man eine bekannte Menge eines Mangansalzes in der Lösung haben, in welche die Elektroden tauchen. Zu diesem Zwecke stellte ich meine Säurelösungen stets so her, dass sie eine $^1/_{200}$-norm.-Lösung von $Mn(NO_3)_2$ enthielten. Diese $Mn(NO_3)_2$-Lösung wurde stets wegen ihrer grossen Verdünnung bei der Berechnung der Potentialdifferenz zwischen den Lösungen vernachlässigt. Die Potentialdifferenz an den Elektroden wurde nach der folgenden einfachen Formel berechnet:

$$\pi = 0{\cdot}02875 \log \frac{C_{H'}^4}{C_H^4} \quad [1] \qquad (6)$$

Die Konstante, welche in dem Gliede 0·02875 steckt, wurde aus Prof. Le Blancs „Lehrbuch der Elektrochemie" entnommen [2]).

Folgende Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen wurden bei Berechnung der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen angenommen:

$K = 52$	$Cl = 54$	$H = 272$
$Na = 32$	$NO_3 = 48$	$^1/_2\, Zn = 24$

In den Ketten, wo keine KCl-Lösung zwischen die Säuren eingeschaltet war, wurde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Säurelösungen nach Nernsts Formel für Konzentrationsketten berechnet:

$$\pi = \frac{u - v}{u + v}\, 0{\cdot}0575 \log \frac{C_1}{C_2} \quad [3]). \qquad (7)$$

Tabelle 1.

Allgemeiner Typus der Kette: MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—KCl—$^1/_{20}$-n. $HNO_3 MnO_2$.
Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0346 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-n. HNO_3	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{20}$-n. HNO_3	Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
0	—	—	— 0·0121	0·0225	0·023
1	— 0·0125	0·0090	— 0·0035	0·0311	0·033
2	— 0·0169	0·0120	— 0·0049	0·0297	0·031
4	— 0·0222	0·0169	— 0·0053	0·0293	0·030
8	— 0·0282	0·0219	— 0·0063	0·0283	0·028
16	— 0·0352	0·0280	— 0·0072	0·0274	0·027
32	— 0·0430	0·0350	— 0·0080	0·0266	0·025
64	— 0·0516	0·0429	— 0·0087	0·0258	0·024
128	— 0·0607	0·0515	— 0·0092	0·0254	0·023

[1]) Diese Zeitschr. 18, 24; $C_m = C_{m'}$. [2]) Seite 124.
[3]) Diese Zeitschr. 4, 137.

Tabelle 2.

Allgemeiner Typus der Kette: MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—KCl—$^1/_{100}$-n. HNO_3 MnO_2.
Elektromotorische Kraft an den Elektroden: = 0·1150 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-n. HNO_3	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{100}$-n. HNO_3	Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
0	—	—	— 0·0403	0·0747	0·075
1	— 0·0125	0·0046	— 0·0079	0·1071	0·111
2	— 0·0169	0·0059	— 0·0110	0·1040	0·106
4	— 0·0222	0·0079	— 0·0143	0·1007	0·102
8	— 0·0282	0·0109	— 0·0173	0·0977	0·099
16	— 0·0352	0·0148	— 0·0204	0·0946	0·095
32	— 0·0430	0·0198	— 0·0232	0·0918	0·091
64	— 0·0516	0·0256	— 0·0260	0·0890	0·088
128	— 0·0607	0·0326	— 0·0281	0·0869	0·086

Die Resultate in Kolumne 6 der Tabelle 1 und 2 stellen die Mittelwerte dreier Beobachtungsreihen dar. Die erste Kolumne giebt die Verdünnung einer Mole KCl in Litern an. Die Werte der fünften Kolumne wurden durch Addition der Zahlen der vierten Kolumne zu dem Werte der elektromotorischen Kraft an den Elektroden erhalten. Ströme, welche in der Richtung dieser letzteren flossen, d. h. von der verdünnten Säurelösung zur konzentrierteren, wurden positiv gerechnet, die entgegengesetzten negativ. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Resultaten ist sehr befriedigend, wenn man sich daran erinnert, dass die $^1/_{200}$-norm. Lösung von $Mn(NO_3)_2$ vollständig bei der Rechnung vernachlässigt wurde.

Die ersten Zeilen in beiden Tabellen stellen zwei schon in meiner früheren Arbeit behandelte Fälle dar. Das theoretische Resultat zeigt hier, dass die totale Potentialdifferenz, welche ohne Einschaltung von KCl nicht genau gleich derjenigen an den Elektroden allein, sondern ein wenig kleiner ist, bei Einschaltung von normal-KCl sich diesem Werte mehr nähert. Dies stimmt sehr gut mit meinen früheren Ergebnissen, und es sei daran erinnert, dass jene Messungen zumeist gegen eine Normal-Kalomelelektrode gemacht sind.

Normal-KCl hat also eine gewisse Tendenz die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen zu vermindern, verliert diese Fähigkeit aber beim Verdünnen.

Messungen mit KBr und KJ gaben dieselben Resultate, wie die mit KCl. Dies war zu erwarten, da die Ionen $\bar{Br}$ und $\bar{J}$ dieselbe Beweglichkeit besitzen, wie $\bar{Cl}$.

Mit Lösungen von $NaCl$ erhielt ich die in folgenden Tabellen verzeichneten Resultate (Tabelle 3, 4).

Tabelle 3.

Allgemeiner Typus der Kette: MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—$NaCl$—$^1/_{20}$-n. HNO_3MnO_2.
Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0346 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-n. HNO_3	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{20}$-n. HNO_3	Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
0	—	—	— 0·0121	0·0225	0·023
1	— 0·0253	0·0253	0·0000	0·0346	0·036
2	— 0·0271	0·0251	— 0·0020	0·0326	0·034
4	— 0·0297	0·0265	— 0·0032	0·0314	0·032
8	— 0·0341	0·0295	— 0·0046	0·0300	0·029
16	— 0·0398	0·0339	— 0·0059	0·0287	0·027
32	— 0·0467	0·0397	— 0·0070	0·0276	0·027
64	— 0·0545	0·0466	— 0·0079	0·0267	0·025
128	— 0·0631	0·0544	— 0·0087	0·0259	0·024

Tabelle 4.

Allgemeiner Typus der Kette: MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—$NaCl$—$^1/_{100}$-n. HNO_3MnO_2.
Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·1150 Volt.

	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{100}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0403	0·0747	0·075
1	— 0·0253	0·0308	0·0055	0·1205	0·123
2	— 0·0271	0·0277	0·0006	0·1156	0·117
4	— 0·0297	0·0256	— 0·0041	0·1109	0·113
8	— 0·0341	0·0247	— 0·0094	0·1056	0·107
16	— 0·0398	0·0256	— 0·0142	0·1008	0·102
32	— 0·0467	0·0281	— 0·0186	0·0964	0·098
64	— 0·0545	0·0320	— 0·0225	0·0925	0·094
128	— 0·0631	0·0374	— 0·0257	0·0893	0·090

Tabelle 5.

Ketten mit $NaNO_3$. Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0346 Volt.

	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{20}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0121	0·0225	0·023
1	— 0·0232	0·0220	— 0·0012	0·0334	0·034
2	— 0·0203	0·0228	— 0·0025	0·0321	0·033
4	— 0·0288	0·0250	— 0·0038	0·0308	0·032
8	— 0·0335	0·0285	— 0·0050	0·0296	0·030
16	— 0·0395	0·0334	— 0·0061	0·0285	0·029
32	— 0·0465	0·0394	— 0·0071	0·0275	0·028
64	— 0·0544	0·0464	— 0·0080	0·0266	0·026
128	— 0·0630	0·0544	— 0·0086	0·0260	0·025

Tabelle 6.

Ketten mit $NaNO_3$. Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·1150 Volt.

	$^1/_{10}$-n. HNO_3	$^1/_{100}$-n. HNO_3			
0	—	—	— 0·0403	0·0747	0·075
1	— 0·0232	0·0246	0·0014	0·1164	0·114
2	— 0·0253	0·0227	— 0·0026	0·1124	0·112
4	— 0·0288	0·0217	— 0·0071	0·1079	0·109
8	— 0·0335	0·0220	— 0·0115	0·1035	0·105
16	— 0·0395	0·0237	— 0·0158	0·0992	0·101
32	— 0·0465	0·0269	— 0·0196	0·0954	0·098
64	— 0·0544	0·0313	— 0·0231	0·0919	0·095
128	— 0·0630	0·0371	— 0·0259	0·0891	0·090

Man sieht, dass Ketten mit normal $NaCl$ fast genau die Potentialdifferenz ergeben, die sich für die Elektroden allein berechnet. Man kann daher sagen, dass Einschaltung von $NaCl$ fast besser als die von KCl die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Lösungen zum Verschwinden bringt.

Als nächstes Salz wurde $NaNO_3$ untersucht: Die in Tabellen 5 und 6 damit erhaltenen Resultate sind sehr ähnlich denen mit $NaCl$. Dies kommt daher, dass das Ion $\overline{NO}_3$ nahezu dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzt wie das Ion $\overline{Cl}$.

Um zu sehen, welche Resultate man bei Änderung der Elektroden selbst erhält, führte ich einige Beobachtungen mit Zinkelektroden aus. Zink von Kahlbaum wurde sorgfältig gereinigt und zu Elektroden verarbeitet. Dieselben gaben gegen eine Normal-Kalomelelektrode in einer Lösung von $Zn(NO_3)_2$ keine konstante Potentialdifferenz. Nach dem Amalgamieren wurden sie in einer verdünnten Lösung von $Zn(NO_3)_2$ mehrere Stunden in Kontakt miteinander stehen gelassen. Ich konnte alsdann einige erhalten, welche gegen die Normalelektrode gleiche Werte ergaben. Nur solche wurden zu den Messungen weiter verwendet. Um konstante Resultate zu erhalten, musste ich sie alle ein bis zwei Tage neu reinigen und amalgamieren. Im besten Falle waren die Resultate doch nicht von der Genauigkeit, wie bei den MnO_2-Elektroden. Die Elektroden tauchten in eine Lösung von $Zn(NO_3)_2$, welche durch Einwirkung bekannter Mengen von HNO_3 auf einen Überschuss von $ZnCO_3$, Filtrieren und Verdünnen auf das gewünschte Volumen hergestellt war.

Die Potentialdifferenz an den Elektroden wurde berechnet nach der Formel:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0575}{2} \log \frac{c_1}{c_2}. \qquad (8)$$

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden verschiedenen Konzentrationen von $Zn(NO_3)_2$ wurde nach einer zu (7) völlig analogen Formel berechnet. Die Potentialdifferenz zwischen $Zn(NO_3)_2$ und KCl resp. den anderen Salzen wurde wie früher nach der Formel von Planck berechnet, indem man die Wanderungsgeschwindigkeit von $^1/_2$ Zn einsetzte und die Konzentrationen in g-Äquivalenten anstatt in g-Molen ausdrückte. Plancks Formel ist allerdings nicht für einen solchen Fall abgeleitet, aber der hier durch ihre Anwendung begangene Fehler kann nicht sehr beträchtlich sein, und in gewissem Grade war es interessant zu sehen, wie weit hier diese Art der Berechnung mit der Beobachtung stimmt. Die Zahlen vor dem Zeichen $Zn(NO_3)_2$ beziehen

sich alle auf g-Äquivalente. Die Messungen wurden mit denselben Salzen, wie früher, gemacht:

Tabelle 7.

Elektromotorische Kraft an den Elektroden = 0·0201 Volt.

v für KCl	Berechnete Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2$ | $^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)_2$	Totale Potentialdifferenz zwischen den Lösungen	Totale Potentialdifferenz der Kette	Beobachtete Potentialdifferenz der Kette
Typus der Kette: $Zn.^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2$—KCl—$^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)_2Zn$.				
0	—	0·0134	0·0335	0·035
1	0·0002	0·0014	0·0016	0·0217	0·021
2	0·0012	0·0008	0·0020	0·0221	0·020
4	0·0026	0·0001	0·0027	0·0228	0·018
8	0·0045	— 0·0009	0·0036	0·0237	0·019
16	0·0071	— 0·0023	0·0048	0·0249	0·021
32	0·0105	— 0·0041	0·0064	0·0265	0·024
64	0·0150	— 0·0065	0·0085	0·0286	0·025

Tabelle 8.

Typus der Kette: $Zn.^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2$—$NaCl$—$^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)_2Zn$.

$NaCl$				
0	—	—	0·0134	0·0335	0·035
1	— 0·0150	0·0295	0·0145	0·0346	0·030
2	— 0·0109	0·0251	0·0142	0·0343	0·030
4	— 0·0069	0·0208	0·0139	0·0340	0·029
8	— 0·0033	0·0165	0·0132	0·0333	0·028
16	0·0023	0·0123	0·0146	0·0347	0·028
32	0·0075	0·0080	0·0155	0·0356	0·029
64	0·0132	0·0035	0·0167	0·0368	0·031

Tabelle 9.

Typus der Kette: $Zn.^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2$—$NaNO_3$—$^1/_{50}$-n. $Zn(NO_3)Zn$.

$NaNO_3$				
0	—	—	0·0134	0·0335	0·035
1	— 0·0110	0·0234	0·0124	0·0325	0·029
2	— 0·0075	0·0193	0·0118	0·0319	0·028
4	— 0·0041	0·0156	0·0115	0·0316	0·027
8	— 0·0002	0·0123	0·0121	0·0322	0·028
16	0·0041	0·0088	0·0129	0·0330	0·028
32	0·0090	0·0051	0·0141	0·0342	0·030
64	0·0144	0·0012	0·0156	0·0357	0·032

Der positive Strom geht von der verdünnten zur konzentrierteren $Zn(NO_3)_2$-Lösung. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist in den Ketten mit KCl-Einschaltung sehr gut. Umrühren der Lösungen kann die elektromotorische Kraft recht merklich ändern. Die höchsten Werte, welche man nach Umrühren der Lösungen an den Elektroden erhält, wurden als die richtigen angenommen, aber dann waren eben die Resultate in der letzten Dezimalstelle mehr oder weniger unsicher.

Beim Vergleich von Tabelle 1 und 7 bemerkt man, dass die Ein-

schaltung von KCl-Lösung in die Kette im ersten Falle die totale elektromotorische Kraft der Kette vergrössert, dagegen im zweiten Falle verkleinert. In beiden Fällen hebt normal KCl die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Lösungen fast vollständig auf, indem die totale elektromotorische Kraft nur sehr wenig von der an den Elektroden allein verschieden ist.

$NaCl$ und $NaNO_3$ haben nach Tabelle 8 und 9 nicht diese Wirkung, andererseits sollten sie nach der Theorie die elektromotorische Kraft ein wenig vergrössern. Nach der Beobachtung ist dies jedoch nicht der Fall, da sich eine kleine Verminderung des Potentials zeigt. Diese Abweichung kann einer unrichtigen Anwendung der Planckschen Formel zugeschrieben werden, da diese wie gesagt nur für einwertige Ionen abgeleitet war. Um zu zeigen, dass an den Kontaktstellen der Lösungen infolge der Verdünnung des KCl und der anderen Salze nichts auftritt, was abnorme Potentialdifferenzen einführen könnte, machte ich folgende Messungen in Tabelle 10.

Tabelle 10.

Kette (a) = MnO_2 $^1/_{10}$-n. HNO_3—KCl—$^1/_{10}$-n. HNO_3MnO_2.
Kette (b) = Zn.$^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2$—KCl—$^1/_{10}$-n. $Zn(NO_3)_2Zn$.

v für KCl	Potentialdifferenz von (a)	Potentialdifferenz von (b)
0	0	0
1	0	0
2	0	0
4	0	0
8	0	0
16	0	0
32	0	0
64	0	0

Dies zeigt schliesslich, dass die Verdünnung der KCl-Lösung keine störende Wirkung irgend welcher Art einführt. Zeitmangel hinderte mich an weiteren Versuchen, doch hoffe ich dieselben später noch fortzusetzen.

Im ganzen sind diese Resultate eine Bestätigung der Formel von Planck für Konzentrationsketten zwischen Lösungen verschiedener Salze.

Middletown (Conn. U. S. A.), Chem. Laboratorium der Wesleyan-Universität, April 1896.

3 0112 072672931